Express Mail Label No.: EL988153710US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT:	AKIHIRO MAEZAWA ET AL.	)
		)
FOR:	RADIOGRAPHIC IMAGE CONVERSION PANEL AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME	))

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Commissioner:

Enclosed herewith is a certified copy of Japanese Patent Application No. 2002-300306 filed on October 15, 2002 and Japanese Patent Application No. 2003-036451 filed on February 14, 2003. The enclosed Applications are directed to the invention disclosed and claimed in the above-identified application.

Applicants hereby claim the benefit of the filing date of October 15, 2002, of the Japanese Patent Application No. 2002-300306 and February 14, 2003, of the Japanese Patent Application No. 2003-036451, under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By: _____

Lisa A. Bongiovi
Registration No. 48,933
Cantor Colburn LLP
55 Griffin Road South
Bloomfield, CT 06002
Telephone: (860) 286-2929
Customer No. 23413

Date: October 9, 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００２年１０月１５日

出願番号
Application Number: 特願２００２－３００３０６

[ST. 10/C]: [ＪＰ２００２－３００３０６]

出願人
Applicant(s): コニカ株式会社

２００３年　７月２８日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号　出証特２００３－３０５９５１７

【書類名】　特許願
【整理番号】　DKT2460950
【あて先】　特許庁長官殿
【国際特許分類】　G21K　4/00
【発明者】
　【住所又は居所】　東京都日野市さくら町１番地コニカ株式会社内
　【氏名】　前澤　明弘
【発明者】
　【住所又は居所】　東京都日野市さくら町１番地コニカ株式会社内
　【氏名】　三科　紀之
【特許出願人】
　【識別番号】　000001270
　【氏名又は名称】　コニカ株式会社
　【代表者】　岩居　文雄
【手数料の表示】
　【予納台帳番号】　012265
　【納付金額】　21,000円
【提出物件の目録】
　【物件名】　明細書　1
　【物件名】　図面　1
　【物件名】　要約書　1
【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　放射線画像変換パネル及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】　支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも１層の輝尽性蛍光体層が５０μｍ～１ｍｍの膜厚を有し、３５０～４５０ｎｍの間に２種以上の発光波長ピークがあることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【請求項２】　輝尽性蛍光体層が下記一般式（１）で表されるハロゲン化アルカリを母体とする輝尽性蛍光体を含有することを特徴とする請求項１に記載の放射線画像変換パネル。

一般式（１）　$M^1X \cdot aM^2X'_2 : eA, A''$

（式中、M^1はＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ及びＣｓからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、M^2はＢｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｃｕ及びＮｉの各原子から選ばれる少なくとも１種の二価金属原子であり、Ｘ、Ｘ′はＦ、Ｃｌ、Ｂｒ及びＩからなる群から選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、Ａ及びＡ″はＥｕ、Ｔｂ、Ｉｎ、Ｃｅ、Ｔｍ、Ｄｙ、Ｐｒ、Ｈｏ、Ｎｄ、Ｙｂ、Ｅｒ、Ｇｄ、Ｌｕ、Ｓｍ及びＹからなる群から選ばれる少なくとも１種の希土類元素であり、またａ、ｅはそれぞれ$0 \leqq a < 0.5$、$0 < e \leqq 0.2$の範囲の数値を表す。）

【請求項３】　請求項１または２に記載の放射線画像変換パネルの製造方法において、少なくとも１層の輝尽性蛍光体層が気相成長法（気相堆積法ともいう）により５０μｍ～１ｍｍの膜厚を有するように形成されることを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は放射線画像変換パネル及びその製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、放射線画像を得るために銀塩を使用した、いわゆる放射線写真法が利用されているが、銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法が開発されている。即ち、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体をある種のエネルギーで励起してこの蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射せしめ、この蛍光を検出して画像化する方法が開示されている。

【０００３】

具体的な方法としては、米国特許第３，８５９，５２７号明細書の支持体上に輝尽性蛍光体層を設けたパネルを用い、励起エネルギーとして可視光線及び赤外線の一方または両方を用いる放射線画像変換方法が開示されている。

【０００４】

より高輝度、高感度の輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換方法として、ＢａＦＸ：Eu^{2+}系（Ｘ：Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）蛍光体を用いた放射線画像変換方法（例えば、特許文献１参照。）、アルカリハライド蛍光体を用いた放射線画像変換方法（例えば、特許文献２参照。）、共賦活剤としてTl^{+}及びCe^{3+}、Sm^{3+}、Eu^{3+}、Y^{3+}、Ag^{+}、Mg^{2+}、Pb^{2+}、In^{3+}の金属を含有するアルカリハライド蛍光体が開発されている（例えば、特許文献３参照。）。

【０００５】

更に、近年、診断画像の解析においてより高鮮鋭性の放射線画像変換パネルが要求されている。鮮鋭性改善の為の手段として、例えば、形成される輝尽性蛍光体の形状そのものをコントロールし、感度及び鮮鋭性の改良を図る試みがされている。

【０００６】

これらの試みの１つとして、例えば、特開昭６１－１４２４９７号公報に記載されている微細な凹凸パターンを有する支持体上に輝尽性蛍光体を堆積させ形成した微細な擬柱状ブロックからなる輝尽性蛍光体層を用いる方法がある。

【０００７】

また、特開昭６１－１４２５００号公報に記載のように微細なパターンを有する支持体上に、輝尽性蛍光体を堆積させて得た柱状ブロック間のクラックをショック処理を施して、更に発達させた輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネ

ルを用いる方法、更には特開昭６２－３９７３７号公報に記載されている支持体の面に形成された輝尽性蛍光体層にその表面側から亀裂を生じさせ擬柱状とした放射線画像変換パネルを用いる方法、更には特開昭６２－１１０２００号公報に記載されている支持体の上面に蒸着により空洞を有する輝尽性蛍光体層を形成した後、加熱処理によって空洞を成長させ亀裂を設ける方法等も提案されている。

【０００８】

更に、特開平２－５８０００号公報には、気相堆積法によって支持体上に、支持体の法線方向に対し一定の傾きをもった細長い柱状結晶を形成した輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルが提案されている。

【０００９】

最近では、ＣｓＢｒなどのハロゲン化アルカリを母体にＥｕを賦活した輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換パネルが提案され、特にＥｕを賦活剤とすることで従来得られていなかった高いＸ線変換効率を導き出すことが可能となった。

【００１０】

しかしながら、ハロゲン化アルカリの母体結晶では、Ｘ線吸収を増した組成にしていくと結晶の歪みが大きくなり、発光準位を多く有するため高輝度であるにもかかわらず、発光波長における発光分布は広がりブロードな発光となる。このブロードな発光は賦活剤をＥｕとした際に影響が顕著となり、輝度は高いが発光準位での分布が広がることで残光、応答が悪くなる。

【００１１】

放射線撮像システムとしてＣＲディテクタにハロゲン化アルカリを利用する場合は、この残光の問題が大きく、放射線撮像システムとしては、瞬時残光の影響としてＸ線爆射後の読みとりまでに一定時間を置いた後、読みとりをしなくてはならないこと、輝尽残光の影響としては、残光によって読みとりのコントラストが悪化することが問題となると共に、読みとり速度（読みとりサイクル、利用回数）に影響を与える。

【００１２】

このため放射線画像変換パネルとして市場から要求される輝度、鮮鋭性の改善と高速化に見合う特性上の改良が求められていた。

【００１３】

【特許文献１】

特開昭５９－７５２００号公報

【００１４】

【特許文献２】

特開昭６１－７２０８７号公報

【００１５】

【特許文献３】

特開昭６１－７３７８６号公報

【００１６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は残光（瞬時残光、輝尽残光）が低く、且つ高輝度、高鮮鋭性を示す放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法を提供することである。

【００１７】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【００１８】

１）支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも１層の輝尽性蛍光体層が５０μｍ～１ｍｍの膜厚を有し、３５０～４５０ｎｍの間に２種以上の発光波長ピークがあることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【００１９】

２）輝尽性蛍光体層が前記一般式（１）で表されるハロゲン化アルカリを母体とする輝尽性蛍光体を含有することを特徴とする前記１）に記載の放射線画像変換パネル。

【００２０】

３）前記１）または２）に記載の放射線画像変換パネルの製造方法において、少なくとも１層の輝尽性蛍光体層が気相成長法（気相堆積法ともいう）により５

０μｍ～１ｍｍの膜厚を有するように形成されることを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

【００２１】

以下、本発明を詳細に説明する。

輝尽性蛍光体は４００～９００ｎｍの励起光によって、３００～５００ｎｍの波長範囲の輝尽発光を示すのが一般的であるが、本発明者らは輝尽性蛍光体の発光波長ピークが３５０～４５０ｎｍの間にあって、しかも２種以上のピークを有するとき、残光が著しく改良されることを見い出した。

【００２２】

前記一般式（１）で示される輝尽性蛍光体は、蛍光体母体（例えば、ＣｓＢｒ）に対して、賦活剤として蛍光体主賦活剤（以下、主賦活剤ともいう）、蛍光体副賦活剤１（以下、副賦活剤１ともいう）及び蛍光体副賦活剤２（以下、副賦活剤２ともいう）を有する。

【００２３】

蛍光体主賦活剤Ｅｕの拡散防止剤としての蛍光体副賦活剤１のＧｄを添加すると、Ｇｄの存在によりＥｕの熱拡散速度を抑え、蒸着膜形成後のＥｕの結晶中遍在及び膜からの離散を防止することで発光分布の安定化が可能となる。

【００２４】

Ｅｕの準位安定剤として蛍光体副賦活剤２のＣｅを添加する。Ｃｅの存在によりＥｕ導入による格子欠陥による結晶安定性が増し、Ｅｕの遍在があっても発光分布が広がらず、発光がシャープになる。

【００２５】

気相堆積による蒸着膜形成において、蛍光体母体結晶ＣｓＢｒに添加する不純物（賦活剤含む）により融点が低下する。特にＥｕを添加すると原料融点が下がり蒸発時の制御が難しくなる。ＣｓＢｒでの融点の低下は蒸着膜形成段階で融点の低いＣｓＢｒから徐々に揮発し、本来賦活剤として導入すべきＥｕを膜中に導入できない。このためＣｓＢｒ蒸着においては、Ｅｕを導入するにあたり、例えば、ＣｓＢｒとＥｕＢｒ$_2$の混合物であれば、原料加熱時にＥｕＢｒ$_2$の融点より２０℃以上高い温度で原料を加熱して蒸気を形成することができる。

【００２６】

（Cs_a、Eu_b）Br_x（ａ＋ｂ＝ｘ）となる複塩結晶を原料として蒸着する場合は、前記同様に$EuBr_2$の融点より２０℃以上高い温度で原料を加熱して蒸気を形成する。このため蒸発時の膜厚形成速度は２０μｍ／ｍｉｎ以上となることが好ましく、６０μｍ／ｍｉｎ以上が最も好ましい。

【００２７】

しかしながら、蒸気融点での加熱制御だけでは蒸気発生量を十分制御できないために、基板上に得られた結晶が柱状のきれいな針状結晶を示さず、ひだが多い結晶を示すため得られる鮮鋭性が極めて低下する。このためＣｅ、Ｇｄを添加し、融点を一定領域に抑えると共に、原料揮発と基板間に基板付着量が一定となるように、じゃま板を形成して揮発発生量を制限することが重要となる。この基板と原料蒸着源との間に設置するじゃま板は原料と基板に平行にし、揮発温度に合わせて中央が通過抑制が大きく、サイドほど通過抑制が少ない形状（例えば、穴の数は中央が少なく、サイドが多い）となるように形成することが望ましい。

【００２８】

本発明の前記一般式（１）で表される輝尽性蛍光体としては、M^1はＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ及びＣｓから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表すが、Ｒｂ及びＣｓから選ばれるアルカリ土類金属が好ましく、更に好ましく用いられるのはＣｓである。M^2はＢｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｃｕ及びＮｉの各原子から選ばれる少なくとも１種の二価金属原子を表すが、中でも好ましく用いられるのは、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ及びＢａから選ばれる二価金属原子である。

【００２９】

輝尽性蛍光体の輝尽発光輝度向上の観点から、Ｘ、Ｘ′はＦ、Ｃｌ、Ｂｒ及びＩからなる群から選ばれる少なくとも一種のハロゲンであるが、Ｆ、Ｃｌ及びＢｒから選ばれる少なくとも一種のハロゲンが好ましく、更に好ましくはＢｒ及びＩからなる群から選ばれるハロゲンである。

【００３０】

本発明の一般式（１）で表される輝尽性蛍光体は、例えば、以下に述べる製造

方法により製造される。

【００３１】

まず蛍光体原料として、（ａ）ＮａＦ、ＮａＣｌ、ＮａＢｒ、ＮａＩ、ＫＦ、ＫＣｌ、ＫＢｒ、ＫＩ、ＲｂＦ、ＲｂＣｌ、ＲｂＢｒ、ＲｂＩ、ＣｓＦ、ＣｓＣｌ、ＣｓＢｒ、ＣｓＩのうちの１種もしくは２種以上、（ｂ）MgF_2、$MgCl_2$、$MgBr_2$、MgI_2、CaF_2、$CaCl_2$、$CaBr_2$、CaI_2、SrF_2、$SrCI_2$、$SrBr_2$、SrI_2、BaF_2、$BaCl_2$、$BaBr_2$、$BaBr_2 \cdot 2H_2O$、BaI_2、ZnF_2、$ZnCl_2$、$ZnBr_2$、ZnI_2、CdF_2、$CdCl_2$、$CdBr_2$、CdI_2、CuF_2、$CuCl_2$、$CuBr_2$、ＣｕＩ、NiF_2、$NiCl_2$、$NiBr_2$、NiI_2のうち１種もしくは２種以上、及び（ｃ）前記一般式（１）においては、Ｅｕ、Ｔｂ、Ｉｎ、Ｃｅ、Ｔｍ、Ｄｙ、Ｐｒ、Ｈｏ、Ｎｄ、Ｙｂ、Ｅｒ、Ｇｄ、Ｌｕ、Ｓｍ、Ｙ、Ｔｌ、Ｎａ、Ａｇ、Ｃｕ及びＭｇからなる群から選ばれる金属を有する化合物が用いられる。

【００３２】

化学量論的に一般式（Ｉ）で示される輝尽性蛍光体において、$0 \leqq a < 0.5$、好ましくは$0 \leqq a < 0.01$、$0 < e \leqq 0.2$、好ましくは$0 < e \leqq 0.1$である。

【００３３】

上記の数値範囲の混合組成になるように前記（ａ）～（ｃ）の蛍光体原料を秤量し、乳鉢、ボールミル、ミキサーミル等を用いて充分に混合する。

【００３４】

次に、得られた原料混合物を石英ルツボ、或いはアルミナルツボ等の耐熱性容器に充填して電気炉中で焼成を行う。焼成温度は５００乃至１０００℃が適当である。焼成時間は原料混合物の充填量、焼成温度等によって異なるが、一般には０．５乃至６時間が適当である。焼成雰囲気としては少量の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、少量の一酸化炭素を含む炭酸ガス雰囲気等の弱還元性雰囲気、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の中性雰囲気或いは少量の酸素ガスを含む弱酸化性雰囲気が好ましい。尚、前記の焼成条件で一度焼成した後、焼成物を電気炉から取り出して粉砕し、しかる後、焼成物粉末を再び耐熱性容器に充填して電

気炉に入れ、前記と同じ焼成条件で再焼成を行えば蛍光体の発光輝度を更に高めることができる、また、焼成物を焼成温度より室温に冷却する際、焼成物を電気炉から取り出して空気中で放冷することによっても所望の蛍光体を得ることができるが、焼成時と同じ、弱還元性雰囲気もしくは中性雰囲気のままで冷却してもよい。また、焼成物を電気炉内で加熱部より冷却部へ移動させて、弱還元性雰囲気、中性雰囲気もしくは弱酸化性雰囲気で急冷することにより、得られた蛍光体の輝尽による発光輝度をより一層高めることができる。

【００３５】

また、本発明の輝尽性蛍光体層は気相成長法（気相堆積法ともいう）によって形成される。

【００３６】

輝尽性蛍光体の気相成長法としては、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、その他を用いることができる。

【００３７】

第１の方法としての蒸着法においては、まず支持体を蒸着装置内に設置した後装置内を排気して１．３３３×１０$^{-4}$Ｐａ程度の真空度とする。次いで、前記輝尽性蛍光体の少なくとも一つを抵抗加熱法、エレクトロンビーム法等の方法で加熱蒸発させて前記支持体表面に輝尽性蛍光体を所望の厚さに成長させる。

【００３８】

この結果、結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層が形成されるが、前記蒸着工程では複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また、前記蒸着工程では複数の抵抗加熱器あるいはエレクトロンビームを用いて共蒸着し、支持体上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

【００３９】

蒸着終了後、必要に応じて前記輝尽性蛍光体層の支持体側とは反対の側に保護層を設けることにより、本発明の放射線画像変換パネルが製造される。尚、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、支持体を設ける手順をとってもよい。

【００４０】

更に前記蒸着法においては、蒸着時、必要に応じて被蒸着物（支持体あるいは保護層）を冷却あるいは加熱してもよい。また、蒸着終了後輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。また、前記蒸着法に於いては必要に応じてO_2、H_2等のガスを導入して反応性蒸着を行ってもよい。

【００４１】

第２の方法としてのスパッタリング法においては、蒸着法と同様に支持体をスパッタリング装置内に設置した後、装置内を一旦排気して１．３３３×１０$^{-4}$Ｐａ程度の真空度とし、次いでスパッタリング用のガスとしてＡｒ、Ｎｅ等の不活性ガスをスパッタリング装置内に導入して１．３３３×１０$^{-1}$Ｐａ程度のガス圧とする。次に、前記輝尽性蛍光体をターゲットとして、スパッタリングすることにより、前記支持体表面に輝尽性蛍光体層を所望の厚さに成長させる。

【００４２】

前記スパッタリング工程では蒸着法と同様に各種の応用処理を用いることができる。

【００４３】

第３の方法としてＣＶＤ法がある。また、第４の方法としてイオンプレーティング法がある。

【００４４】

また、前記気相成長における輝尽性蛍光体層の成長速度は０．０５～３００μｍ／ｍｉｎであることが好ましい。成長速度が０．０５μｍ／ｍｉｎ未満の場合には本発明の放射線画像変換パネルの生産性が低く好ましくない。また成長速度が３００μｍ／ｍｉｎを越える場合には成長速度のコントロールがむずかしく好ましくない。

【００４５】

放射線画像変換パネルを、前述の真空蒸着法、スパッタリイング法などにより得る場合には、結着剤が存在しないので輝尽性蛍光体の充填密度を増大でき、感度、解像力の上で好ましい放射線画像変換パネルが得られる。

【００４６】

前記輝尽性蛍光体層の乾燥厚みは、放射線画像変換パネルの使用目的によって

、また輝尽性蛍光体の種類により変化するが、本発明に記載の効果を得る観点から５０μｍ～１ｍｍの膜厚が必要であり、好ましくは５０～３００μｍであり、更に好ましくは１００～５００μｍであり、特に好ましくは４００～５００μｍである。

【００４７】

上記の気相成長法による輝尽性蛍光体層の作製にあたり、輝尽性蛍光体層が形成される支持体の温度は、１００℃以上に設定することが好ましく、更に好ましくは１５０℃以上であり、特に好ましくは１５０～４００℃である。

【００４８】

本発明の放射線画像変換パネルに係る輝尽性蛍光体層は、支持体上に前記一般式（１）で表される輝尽性蛍光体を気相成長させて形成されるが、層形成時に該輝尽性蛍光体が柱状結晶を形成することが好ましい。

【００４９】

蒸着、スパッタリング等の方法で柱状の輝尽性蛍光体層を形成するために、前記一般式（１）で表されるような輝尽性蛍光体材料が用いられるが、中でもＣｓＢｒ系蛍光体が特に好ましく用いられる。

【００５０】

この様にして支持体上に形成した輝尽性蛍光体層は、結着剤を含有していないので、指向性に優れており、輝尽励起光及び輝尽発光の指向性が高く、輝尽性蛍光体を結着剤中に分散した分散型の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルより層厚を厚くすることができる。更に、輝尽励起光の輝尽性蛍光体層中での散乱が減少することで像の鮮鋭性が向上する。

【００５１】

又、柱状結晶間の間隙に結着剤等充填物を充填してもよく、輝尽性蛍光体層の補強となるほか、高光吸収の物質、高光反射率の物質等を充填してもよい、これにより前記補強効果をもたせるほか、輝尽性蛍光体層に入射した輝尽励起光の横方向への光拡散の低減に有効である。

【００５２】

高反射率の物質とは、輝尽励起光（５００～９００ｎｍ、特に６００～８００

ｎｍ）に対する反射率の高いものを言い、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銀、インジウムその他の金属など、白色顔料及び緑色から赤色領域の色材を用いることができる。白色顔料は輝尽発光も反射することができる。

【００５３】

白色顔料としては、TiO_2（アナターゼ型、ルチル型）、ＭｇＯ、$PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$、$BaSO_4$、Al_2O_3、Ｍ（II）ＦＸ（但し、Ｍ（II）はＢａ、Ｓｒ及びＣａの中の少なくとも一種であり、ＸはＣｌ、及びＢｒのうちの少なくとも一種である。）、$CaCO_3$、ＺｎＯ、Sb_2O_3、SiO_2、ZrO_2、リトポン（$BaSO_4 \cdot ZnS$）、珪酸マグネシウム、塩基性珪硫酸塩、塩基性燐酸鉛、珪酸アルミニウムなどが挙げられる。これらの白色顔料は隠蔽力が強く、屈折率が大きいため、光を反射したり、屈折させることにより輝尽発光を容易に散乱し、得られる放射線画像変換パネルの感度を顕著に向上させうる。

【００５４】

また、高光吸収率の物質としては、例えば、カーボン、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化鉄など及び青の色材が用いられる。このうちカーボンは輝尽発光も吸収する。

【００５５】

また、色材は有機若しくは無機系色材のいずれでもよい。

有機系色材としては、ザボンファーストブルー３Ｇ（ヘキスト製）、エストロールブリルブルーＮ－３ＲＬ（住友化学製）、Ｄ＆ＣブルーＮｏ．１（ナショナルアニリン製）、スピリットブルー（保土谷化学製）、オイルブルーＮｏ．６０３（オリエント製）、キトンブルーＡ（チバガイギー製）、アイゼンカチロンブルーＧＬＨ（保土ヶ谷化学製）、レイクブルーＡＦＨ（協和産業製）、プリモシアニン６ＧＸ（稲畑産業製）、ブリルアシッドグリーン６ＢＨ（保土谷化学製）、シアンブルーＢＮＲＣＳ（東洋インク製）、ライオノイルブルーＳＬ（東洋インク製）等が用いられる。また、カラーインデクスＮｏ．２４４１１、２３１６０、７４１８０、７４２００、２２８００、２３１５４、２３１５５、２４４０１、１４８３０、１５０５０、１５７６０、１５７０７、１７９４１、７４２２０、１３４２５、１３３６１、１３４２０、１１８３６、７４１４０、７４３８

０、７４３５０、７４４６０等の有機系金属錯塩色材も挙げられる。

【００５６】

無機系色材としては群青、コバルトブルー、セルリアンブルー、酸化クロム、TiO_2－ＺｎＯ－Ｃｏ－ＮｉＯ系顔料が挙げられる。

【００５７】

本発明の放射線画像変換パネルに用いられる支持体としては、各種のガラス、高分子材料、金属等が用いられるが、例えば、石英、ホウ珪酸ガラス、化学的強化ガラスなどの板ガラス、又、セルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルム、アルミニウムシート、鉄シート、銅シート等の金属シート或いは該金属酸化物の被覆層を有する金属シートが好ましい。これら支持体の表面は滑面であってもよいし、輝尽性蛍光体層との接着性を向上させる目的でマット面としてもよい。

【００５８】

また、本発明においては、支持体と輝尽性蛍光体層の接着性を向上させるために、必要に応じて支持体の表面に予め接着層を設けてもよい。これら支持体の厚みは用いる支持体の材質等によって異なるが、一般的には８０～２０００μｍであり、取り扱い上の観点から、更に好ましいのは８０～１０００μｍである。

【００５９】

また、本発明の輝尽性蛍光体層は、保護層を有していてもよい。

保護層は保護層用塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接塗布して形成してもよいし、あらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよい。あるいは別途形成した保護層上に輝尽性蛍光体層を形成する手段を取ってもよい。

【００６０】

保護層の材料としては、酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ三フッ化－塩化エチレン、四フッ

化エチレン－六フッ化プロピレン共重合体、塩化ビニリデン－塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン－アクリロニトリル共重合体等の通常の保護層用材料が用いられる。他に透明なガラス基板を保護層としてもちいることもできる。また、この保護層は蒸着法、スパッタリング法等により、ＳｉＣ、SiO_2、ＳｉＮ、Al_2O_3等の無機物質を積層して形成してもよい。これらの保護層の層厚は０．１～２０００μｍが好ましい。

【００６１】

図１は、本発明の放射線画像変換パネルの構成の一例を示す概略図である。

図１において２１は放射線発生装置、２２は被写体、２３は輝尽性蛍光体を含有する可視光ないし赤外光輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネル、２４は放射線画像変換パネル２３の放射線潜像を輝尽発光として放出させるための輝尽励起光源、２５は放射線画像変換パネル２３より放出された輝尽発光を検出する光電変換装置、２６は光電変換装置２５で検出された光電変換信号を画像として再生する装置、２７は再生された画像を表示する装置、２８は光源２４からの反射光をカットし、放射線画像変換パネル２３より放出された光のみを透過させるためのフィルタである。尚、図１は被写体の放射線透過像を得る場合の例であるが、被写体１２自体が放射線を放射する場合には、前記放射線発生装置２１は特に必要ない。また、光電変換装置２５以降は放射線画像変換パネル２３からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、前記に限定されない。

【００６２】

図１に示されるように、被写体２２を放射線発生装置２１と放射線画像変換パネル２３の間に配置し放射線Ｒを照射すると、放射線Ｒは被写体２２の各部の放射線透過率の変化に従って透過し、その透過像ＲＩ（すなわち放射線の強弱の像）が放射線画像変換パネル２３に入射する。この入射した透過像ＲＩは放射線画像変換パネル２３の輝尽性蛍光体層に吸収され、これによって輝尽性蛍光体層中に吸収された放射線量に比例した数の電子及び／または正孔が発生し、これが輝尽性蛍光体のトラップレベルに蓄積される。すなわち放射線透過像のエネルギーを蓄積した潜像が形成される。次にこの潜像を光エネルギーで励起して顕在化す

る。すなわち可視あるいは赤外領域の光を照射する光源２４によって輝尽性蛍光体層に照射してトラップレベルに蓄積された電子及び／または正孔を追い出し、蓄積されたエネルギーを輝尽発光として放出せしめる。この放出された輝尽発光の強弱は蓄積された電子及び／または正孔の数、すなわち放射線画像変換パネル２３の輝尽性蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例しており、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置２５で電気信号に変換し、画像処理装置２６によって画像として再生し、画像表示装置２７によってこの画像を表示する。画像処理装置２６は単に電気信号を画像信号として再生するのみでなく、いわゆる画像処理や画像の演算、画像の記憶、保存等が出来るものを使用するとより有効である。

【００６３】

また、光エネルギーで励起する際、輝尽励起光の反射光と輝尽性蛍光体層から放出される輝尽発光とを分離する必要があることと、輝尽性蛍光体層から放出される発光を受光する光電変換器は一般に６００ｎｍ以下の短波長の光エネルギーに対して感度が高くなるという理由から、輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発光はできるだけ短波長領域にスペクトル分布を持ったものが望ましい。本発明に係わる輝尽性蛍光体の発光波長域は３００～５００ｎｍであり、一方輝尽励起波長域は５００～９００ｎｍであるので前記の条件を同時に満たすが、最近、診断装置のダウンサイジング化が進み、放射画像変換パネルの画像読み取りに用いられる励起波長は高出力で且つ、コンパクト化が容易な半導体レーザが好まれ、そのレーザ光の波長は６８０ｎｍであり、本発明の放射線画像変換パネルに組み込まれた輝尽性蛍光体は、６８０ｎｍの励起波長を用いた時に、極めて良好な鮮鋭性を示すものである。

【００６４】

すなわち、本発明に係わる輝尽性蛍光体はいずれも５００ｎｍ以下に主ピークを有する発光を示し、輝尽励起光の分離が容易でしかも受光器の分光感度とよく一致するため、効率よく受光できる結果、受像系の感度を固めることができる。

【００６５】

輝尽励起光源２４としては、放射線画像変換パネル２３に使用される輝尽性蛍

光体の輝尽励起波長を含む光源が使用される。特にレーザ光を用いると光学系が簡単になり、又、輝尽励起光強度を大きくすることができるために輝尽発光効率をあげることができ、より好ましい結果が得られる。

【００６６】

レーザとしては、Ｈｅ－Ｎｅレーザ、Ｈｅ－Ｃｄレーザ、Ａｒイオンレーザ、Ｋｒイオンレーザ、N_2レーザ、ＹＡＧレーザ及びその第２高調波、ルビーレーザ、半導体レーザ、各種の色素レーザ、銅蒸気レーザ等の金属蒸気レーザ等がある。通常はＨｅ－ＮｅレーザやＡｒイオンレーザのような連続発振のレーザが望ましいが、パネル１画素の走査時間とパルスを同期させればパルス発振のレーザを用いることもできる。又、フィルタ２８を用いずに、特開昭５９－２２０４６号に示されるような、発光の遅延を利用して分離する方法によるときは、連続発振レーザを用いて変調するよりもパルス発振のレーザを用いる方が好ましい。

【００６７】

上記の各種レーザ光源の中でも、半導体レーザは小型で安価であり、しかも変調器が不要であるので特に好ましく用いられる。

【００６８】

フィルタ２８としては放射線画像変換パネル２３から放射される輝尽発光を透過し、輝尽励起光をカットするものであるから、これは放射線画像変換パネル２３に含有する輝尽性蛍光体の輝尽発光波長と輝尽励起光源２４の波長の組合わせによって決定される。

【００６９】

例えば、輝尽励起波長が５００～９００ｎｍで輝尽発光波長が３００～５００ｎｍにあるような実用上好ましい組合わせの場合、フィルタとしては例えば東芝社製Ｃ－３９、Ｃ－４０、Ｖ－４０、Ｖ－４２、Ｖ－４４、コーニング社製７－５４、７－５９、スペクトロフィルム社製ＢＧ－１、ＢＧ－３、ＢＧ－２５、ＢＧ－３７、ＢＧ－３８等の紫～青色ガラスフィルタを用いることができる。また、干渉フィルタを用いると、ある程度、任意の特性のフィルタを選択して使用できる。光電変換装置２５としては、光電管、光電子倍増管、フォトダイオード、フォトトランジスタ、太陽電池、光導電素子等、光量の変化を電子信号の変化に

変換し得るものなら何れでもよい。

【００７０】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【００７１】

実施例１

《放射線画像変換パネル試料１～５の作製》

表１に示した条件で、１mm厚の結晶化ガラス（日本電気ガラス社製）支持体の表面に図２に示した蒸着装置（但し、θ１＝５度、θ２＝５度に設定する）を用いて輝尽性蛍光体（ＣｓＢｒ：Ｅｕ）を有する輝尽性蛍光体層を形成した。

【００７２】

図２に示した蒸着装置においては、アルミニウム製のスリットを用い、支持体とスリットとの距離ｄを６０ｃｍとして、支持体と平行な方向に支持体を搬送しながら蒸着を行ない、輝尽性蛍光体層の厚みが３００μｍになるように調整した。

【００７３】

尚、蒸着にあたっては、前記支持体を蒸着器内に設置し、次いで蛍光体原料（ＣｓＢｒ：Ｅｕ）を蒸着源としてプレス成形し、水冷したルツボに入れた。

【００７４】

その後、蒸着器内を一旦排気し、その後N_2ガスを導入し、０．１３３Ｐａに真空度を調整した後、支持体の温度（基板温度ともいう）を約３５０℃に保持しながら、蒸着した。輝尽性蛍光体層の膜厚が３００μｍとなったところで蒸着を終了させ、次いで、この蛍光体層を温度４００℃で加熱処理した。

【００７５】

《輝度の評価》

輝度はコニカ（株）製Ｒｅｇｉｕｓ３５０を用いて評価を行った。Ｘ線をタングステン管球にて８０ｋＶｐ、１０ｍＡｓで爆射線源とプレート間距離２ｍで照射した後、Ｒｅｇｉｕｓ３５０にプレートを設置して読みとった。得られたフォトマルからの電気信号を元に相対評価を行った。試料２の輝度を１．０とし、後

はその相対値で表した。

【００７６】

《鮮鋭性評価》

放射線画像変換パネル試料の鮮鋭性は、変調伝達関数（ＭＴＦ）を求めて評価した。ＭＴＦは放射線画像変換パネル試料にＣＴＦチャートを貼付した後、放射線画像変換パネル試料に８０ｋＶｐのＸ線を１０ｍＲ（被写体までの距離：１．５ｍ）照射した後、１００μｍφの直径の半導体レーザ（６８０ｎｍ：パネル上でのパワー４０ｍＷ）を用いてＣＴＦチャート像を走査読み取りして求めた。表の値は、１．０１ｐ／ｍｍのＭＴＦ値を足し合わせた値で示す。得られた結果を表１に示す。

【００７７】

《瞬時残光比率、輝尽残光比率測定》

輝尽発光は輝度評価と同様に信号値を読みとり測定する。輝尽残光比率の測定はレーザー走査時に半分をレーザー走査し、走査後の輝度の値（ａ）を求め、半分をレーザーｏｆｆにし、レーザーｏｆｆ後よりＸ線爆射３００ｍｓｅｃ後の値（ｂ）を測定し輝度の比率にて輝尽残光比率とした。

【００７８】

輝尽残光比率（％）＝（ａ／ｂ）×１００

Ｘ線／プレート／フォトマル（浜松フォトニクス社製Ｒ１３０５）の構成にてＸ線爆射直後の信号を１．０としてＸ線爆射３００ｍｓｅｃ後の信号を測定（ｃ）し、その比率を瞬時残光比率とした。

【００７９】

瞬時残光比率（％）＝（ｃ／１．０）×１００

【００８０】

【表１】

放射線画像変換パネル試料 No.	主賦活剤、副賦活剤１、副賦活剤２発光波長ピーク(nm)、蒸着速度	輝度	ＭＴＦ(21p／mm)	瞬時残光(%)	輝尽残光(%)	備考
1	Eu(440) 5μm／min	0.3	10%	1.2	1.5	比較
2	Eu(440)、Gd(410) 5μm／min	1.0	32%	0.009	0.008	本発明
3	Eu(440)、Gd(410)、Ce(375) 20μm／min	1.5	36%	0.004	0.002	本発明
4	Eu(440)、Gd(410)、Ce(375) 40μm／min	2.1	33%	0.001	0.003	本発明
5	Eu(440)、Gd(410)、Ce(375) 60μm／min	2.5	32%	0.001	0.001	本発明

【００８１】

表１より、本発明の放射線画像変換パネルは比較に比し、高輝度、高鮮鋭性で残光が著しく低いことは明らかである。

【００８２】

【発明の効果】

本発明により、高輝度、高鮮鋭性で残光が低い放射線画像変換パネルを得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図１】

本発明の放射線画像変換パネルの構成の一例を示す概略図である。

【図２】

蒸着により支持体上に輝尽性蛍光体層を作製する方法の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

２１　放射線発生装置

２２　被写体

２３　放射線画像変換パネル

２４　輝尽励起光源

２５　該変換パネルにより放射された輝尽蛍光を検出する光電変換装置

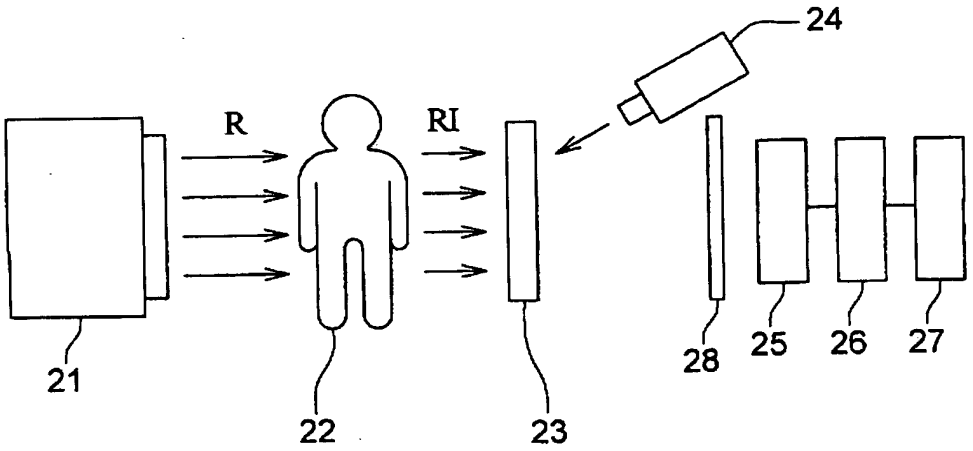
２６　画像再生装置

２７　画像表示装置

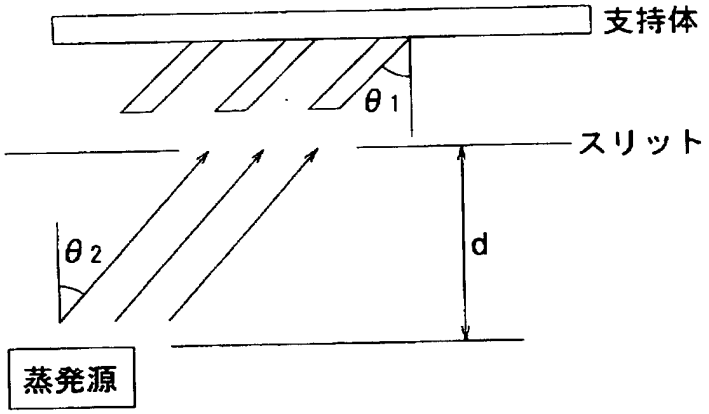
２８　フィルタ

【書類名】　図面

【図１】



【図２】



【書類名】　　要約書

【要約】

【課題】　残光が低く、且つ高輝度、高鮮鋭性を示す放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法を提供すること。

【解決手段】　支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも１層の輝尽性蛍光体層が５０μｍ～１ｍｍの膜厚を有し、３５０～４５０ｎｍの間に２種以上の発光波長ピークがあることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【選択図】　　なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願２００２－３００３０６
受付番号	５０２０１５４７５５４
書類名	特許願
担当官	第一担当上席　　００９０
作成日	平成１４年１０月１６日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】　平成14年10月15日

次頁無

特願２００２－３００３０６

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００００１２７０］

１．変更年月日　　１９９０年　８月１４日
［変更理由］　　新規登録
住　所　　東京都新宿区西新宿１丁目２６番２号
氏　名　　コニカ株式会社